Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою http://www.icmp.lviv.ua/

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (http://www.icmp.lviv.ua/)

Петро Петрович Костробій,
Богдан Михайлович Маркович,
Ростислав Михайлович Токарчук,
Михайло Васильович Токарчук,
Юлія Ігорівна Черноморець

Статистична теорія реакційно-дифузійних процесів інтеркаляції іонів в системі "електроліт – електрод". 1. Узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка

Роботу отримано 26 червня 2014 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–14–03U

П.П. Костробій*, Б.М. Маркович*, Р.М. Токарчук,*
М.В. Токарчук, Ю.І. Черноморець

СТАТИСТИЧНА ТЕОРІЯ РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ІОНІВ В СИСТЕМІ "ЕЛЕКТРОЛІТ – ЕЛЕКТРОД" 1. УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ПЕРЕНОСУ ТИПУ НЕРНСТА-ПЛАНКА

*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, Львів

ЛЬВІВ

УДК: 531.19; 539.219.3; 538.931

PACS: 82.45.-h, 82.45.Fk, 82.45.Gj, 71.20.Tx

Статистична теорія реакційно-дифузійних процесів інтеркаляції іонів в системі “електроліт – електрод”. 1. Узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка

П.П. Костробій, Б.М. Маркович, Р.М. Токарчук, М.В. Токарчук, Ю.І. Черноморець

Анотація. Отримано узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів в системі “електроліт – електрод” з використанням метода нерівноважного статистичного оператора. Рівняння переносу враховують ефекти пам’яті в часі та просторову неоднорідність.

Statistical theory of reaction-diffusion processes intercalation of ions in the “electrolyte – electrode”. 1. Generalized transport equations Nersta-Planck type

P.P. Kostrobii, B.M. Markovych, R.M. Tokarchuk, M.V. Tokarchuk, Yu.I. Chernomorets

Abstract. Using the method of nonequilibrium statistical operator generalized transport equations such as the Nernst-Planck equations for ions and electrons in the “electrolyte – electrode” system are obtained. These equations take into account the memory effects of time and spatial heterogeneity.

Подається в J. Chem. Phys.
Submitted to J. Chem. Phys.

1. Вступ

Теоретичні дослідження і математичне моделювання електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системах “електроліт – електрод” є актуальними [1–7] і пов’язані як із необхідністю опису нерівноважних процесів інтеркаляції, так і з потребою придатної для застосування на практиці теорії для прогнозування та керування цими процесами. Труднощі в описі електродних процесів пов’язані, насамперед із поверхневими явищами на межі розділу електроліт-електрод, де відбуваються складні процеси адсорбції, дифузії, з якими зв’язані проблеми накопичення зарядів на електродах в акумуляторах [8]. Крім того, однією з важливих проблем є те, що якщо електрохімічні процеси у розчині електроліту можна описувати методами класичної статистичної фізики, то у приповерхневій області елетроліт-електрод та в електродах опис процесів, зокрема дифузійних, інтеркаляційних необхідно здійснювати сучасними методами квантової статистичної фізики.

З точки зору інтеркаляційних процесів активно проводяться електрохімічні імпедансні [9–11] дослідження електродифузійних процесів переносу для літієвих батарей [12–16] та процесів інтеркаляції – деінтеркаляції із застосуванням нерівноважної термодинаміки [6,8,17–21]. У роботі [8] запропоновано узагальнений теоретичний опис моделі втрати ємності і статистики часу життя батареї з точки зору формування міжфазної області “електроліт – електрод” біля негативно зарядженого електрода. Основні механізми інтеркаляції іонів у системах “електроліт – електрод” досліджувались у роботах [22–27] із застосуванням граткової моделі [28–30], моделі Блюма-Емері-Гріфітса [31]. Актуальними є і комп’ютерні моделювання [3,32–34]. Зокрема, у [3,33] досліджуються термодинамічні і структурні властивості Li_xTiO_2 в кластерному розкладі, що базується на обчисленнях псевдопотенціальної енергії та правильно передбачає фазову поведінку інтеркаляції Li в TiO_2 а і заповнення вузлів. Досліджуються мікроструктури на поверхні графітових частинок, які виявлені у вуглецевих анодах за допомогою високороздільної електронної мікроскопії [34]. Поверхні складаються із структур, які побудовані подібним чином як вуглецеві нанотрубки. Досліджується механізм формування цих наноструктур, використовуючи метод молекулярної динаміки, що базуються на потенціалі Терсофа. З електрохімічних вимірювань, вуглецеві аноди, які складаються з цих структур, показують дійсно високу ефективність батареї з великою ємністю розрядки і малою необоротною ємністю.

У роботі [28] досліджується інтеркаляція іонів у базовий матеріал на основі моделі дисторсійного граткового газу. Показано, що ефективний потенціал іонів виникає з індукованої інтеркаляцією дисторсії господаря. Ця взаємодія індукує окремий пік в діаграмі потік-концентрація. Ефективний потенціал може приймати негативне значення у певній області, це означає, що існує область з притяганням, яка стає межею для збільшення ефекту дисторсії. При таких умовах інтеркалянти конденсуються навколо деформованих доменів господаря. Це узгоджується з експериментами на $\mathrm{Li}_x\mathrm{Mn}_2\mathrm{O}_4$ де спостерігалося подібне утворення краплі. Виявляється, що ефект пермселективності (ексклюзії) відіграє важливу роль в електрохімічній інтеркаляції. Важливо відзначити результати роботи [31], у якій для опису фазових переходів і фазових розшарувань в інтеркальованих кристалах використовується псевдоспін-електронна модель, яка базується на моделі Блюма-Емері-Гріфітса.

Активно проводяться теоретичні та експериментальні дослідження хімічного коефіцієнта дифузіїї іонів літію в процесах інтеркаляції у різні електродні матеріали [35–40]. Аналізується складна залежність хімічного коефіцієнта дифузії від ступеня електрохімічної інтеркаляції та зміни структури інтеркальваного катодного матеріалу. Зокрема, у роботі [35] на основі детального аналізу експериментальних досліджень для багатьох матеріалів був зроблений важливий висновок, що основний вплив на хімічний коефіцієнт дифузії має структура інтеркальваного катодного матеріалу. Тому дуже важливо враховувати у тій чи іншій мірі зміну мікроструктури катодного матеріалу, зокрема, через його поляризаційні властивості.

Для розвитку статистичної теорії інтеркаляційних процесів в системі “електроліт – електрод” необхідні детальні дослідження фізико-хімічних процесів при рівноправному розгляді як електроліту, так і електроду. У значній більшості досліджень для опису електродифузійних процесів переносу іонів у системах “електроліт – електрод” використовуються рівняння нерівноважної термодинаміки [6] з постійними коефіцієнтами дифузії. У той же час важливою особливістю даних систем є їх суттєва просторова неоднорідність, коли коефіцієнти дифузії є функціями просторових координат та часу , тобто часовими кореляційними функціями “потік – потік” $\langle\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}_l;t)\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}_{l'};t')\rangle$ у кожній із фаз та між фазами.

Ми запропонували статистичну теорію для опису електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системі “електроліт – електрод” з врахуванням просторової неоднорідності та ефектів пам’яті, використавши метод нерівноважного статистичного оператора (НСО) Д. Зубарєва [41,42]. У другому розділі сформульовано модель та її гамільтоніан. У третьому розділі методом НСО отримано нерівноважний статистичний оператор для системи “електроліт – електрод”, як функціонал відповідних параметрів скороченого опису нерівноважних процесів (спостережуваних параметрів), для яких у виведено узагальнені рівняння переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів для опису електродифузійних процесів інтеркаляції. У четвертому розділі отримано систему рівнянь для потоків іонів та електронів в системі “електроліт – електрод”, механізми переносу у яких описуються узагальненими коефіцієнтами дифузії, які у п’ятому розділі розраховано у наближені Гауса за часом через відповідні нульові та другі моменти часової кореляційної функції.

2. Гамільтоніан системи

Фізичні процеси в акумуляторних батареях у процесах зарядки та розрядки можна розділити на перехідні (нестаціонарні потоки іонів та електронів) та стаціонарні (встановлення стаціонарних потоків іонів та електронів) процеси. Рушійними силами даних процесів є різниці потенціалів електричних полів електроліту та електроду. Коли ми маємо справу із перехідними процесами (включення зарядки чи розрядки) потенціали електричних полів – нестаціонарні і відповідно до рівнянь Максвела для електромагнітних полів у кожній із підсистем на кожну заряджену частинку діє відповідно векторний потенціал, який визначає нерівноважне магнітне поле. Перехідні процеси – швидкі процеси переносу заряду між електродами, які приводять до сильних поляризаційних процесів в електроліті та електроді – зміни динамічних діелектричних функцій. Очевидно, для кожного перехідного процесу існує свій характерний час переносу заряду іонами, електронами, зокрема час інтеркаляції та деінтеркаляції іонів в структуру електрода. Інтеркаляція іонів у структуру електрода на етапі перехідних процесів сильно змінює діелектричну функцію електрода, і відповідно електроліта, які, очевидно, й формують надалі у часі шляхом релаксаційних явищ стаціонарні процеси зарядки і розрядки акумулятора, час перебігу, яких значно більший ніж часу перехідних процесів. Тобто, стаціонарні процеси переносу зарядів формуються сильно споляризованими підсистемами електроліту та електроду на етапі перехідних процесів. Тому будемо розглядати систему електроліт – електрод (шаруватої чи пористої структури), коли електроліт представляється класичною взаємодіючою системою позитивно і негативно заряджених іонів у розчині, а електрод, як квантова підсистема, в структуру якого можуть інтеркалюватися іони із розчину, або деінтеркалюватися в розчин. Будемо розглядати іонну модель, гамільтоніан якої на етапі перехідних процесів представимо у вигляді:

$$H = H^f + H^{int} + H^s, \tag{1}$$

де

$$H^f = H_i + \sum_\alpha \sum_{j=1}^{N_\alpha} Z_\alpha e \varphi_f(\mathbf{r}_j; t)$$

— гамільтоніан підсистеми "електроліт", позитивно і негативно заряджені іони, якої розглядаються на класичному рівні взаємодій у розчині із діелектричною функцією ε_f

$$H_i = \sum_\alpha \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{1}{2m_\alpha} \left(\mathbf{p}_j - \frac{Z_\alpha e}{c} \mathbf{A}_f(\mathbf{r}_j; t) \right)^2 + \sum_{\alpha\beta} \sum_{j\neq k=1}^{N_\alpha N_\beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$$

— гамільтоніан іонів, $\mathbf{p}_j$ — вектор імпульс іонів масою m_α, сорту α; $V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \dfrac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\varepsilon_f r_{jk}}$ кулонівська взаємодія між іонами, валентності Z_α, Z_β, e — заряд електрона, r_{jk} — відстань між іонами;

H^{int} – гамільтоніан, який описує взаємодію іонів електроліту із поверхнею електрода і повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості, що важливо з точки зору формування міжфазної області "електроліт – електрод" біля негативно зарядженого електрода, який впливає на циклічні процеси зарядки-розрядки та час життя батареї [8]. Він може моделюватися як на класичному, так і квантовому рівні в залежності від вибору моделі.

H^s — гамільтоніан, який описує взаємодію інтеркальованих іонів, електронів із структурою електрода (яким може бути діелектрик із шаруватою структурою):

$$H^s = H_i^s + H_e + V_{ei},$$

$$H_i^s = \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left(\boldsymbol{\nabla}_j - \frac{Z_\alpha e}{c} \mathbf{A}_s(\mathbf{r}_j; t) \right)^2 + V_{ii} + V_{is} + \sum_\alpha \sum_{j=1}^{N_\alpha} Z_\alpha e \varphi_s(\mathbf{r}_j; t)$$

гамільтоніан інтеркальованих іонів в структурі електрода із модельним потенціалом взаємодії V_{ii}, V_{is} — потенціал взаємодії іонів із структурою електрода та V_{ie} — модельний потенціал взаємодії інтеркальованих іонів і електронів, які описуються гамільтоніаном:

$$H_e = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^{N_e} \left(\boldsymbol{\nabla}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}_s(\mathbf{r}_j; t) \right)^2 + V_{ee} + V_{es} + \sum_{j=1}^{N_e} e \varphi_s(\mathbf{r}_j; t)$$

— повний гамільтоніан електронної підсистеми в структурі електрода. $\mathbf{A}_s(\mathbf{r}_j; t)$, $\varphi_s(\mathbf{r}_j; t)$ векторний та скалярний потенціал електромагнітного поля, що діє на електрони та інтеркальовані іони в матриці електрода з діелектричною функцією ε_f. V_{es} — потенціал взаємодії електронів із структурою електрода. $\mathbf{A}_f(\mathbf{r}_j; t)$, $\mathbf{A}_s(\mathbf{r}_j; t)$ та $\varphi_f(\mathbf{r}_j; t)$,$\varphi_s(\mathbf{r}_j; t)$ — векторні та скалярні потенціали електромагнітного поля, які у процесах зарядки та розрядки батареї є рушійними силами процесів переносу іонів в електроліті та інтеркальованих іонів і електронів в електроді. Вони формують перехідні процеси, які суттєво змінюють поляризаційні властивості як електроліту, так і електроду, які у свою чергу приводять до перерозподілу заряду, певної орієнтації поляризованих молекул розчинника та виникнення стаціонарного потоку іонів та електронів у процесах зарядки чи розрядки батареї.

3. Нерівноважний статистичний оператор системи "електроліт – електрод"

Нерівноважний стан в системі "електроліт – електрод" на основі іонної моделі, може бути описаний скороченим набором спостережуваних величин:

$$n_\alpha^f(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{n}_\alpha^f(\mathbf{r}) \rangle^t, \tag{2}$$

— нерівноважні середні значення густин іонів сорту α в електроліті, де $\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_f) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_j)$ — мікроскопічні густини іонів сорту α, в електроліті із діелектричною функцією ε_f.

$$n_\alpha(\mathbf{r}_s, t) = \langle \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_s) \rangle^t, n_e(\mathbf{r}_s, t) = \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) \rangle^t, \tag{3}$$

— нерівноважні середні значення густин інтеркальованих іонів та електронів в структурі електрода з діелектричною функцією ε_f, де квантові оператори густини іонів $\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_s) = \hat{\Psi}_\alpha^+(\mathbf{r}_s)\hat{\Psi}_\alpha(\mathbf{r}_s)$ та електронів $\hat{n}_e(\mathbf{r}_s) = \hat{\Psi}_e^+(\mathbf{r}_s)\hat{\Psi}_e(\mathbf{r}_s)$, побудовані на операторах народження $\hat{\Psi}_\alpha^+(\mathbf{r}_s), \hat{\Psi}_e^+(\mathbf{r}_s)$ та знищення $\hat{\Psi}_\alpha(\mathbf{r}_s), \hat{\Psi}_e(\mathbf{r}_s)$ для інтеркальованих іонів та електронів в структурі електрода, де f – індекс, який позначає підсистему "електроліт", а s "електрод". У (2), (3) нерівноважні середні значення $\langle \ldots \rangle^t = \mathrm{Sp} \ldots \rho(t)$, розраховуються за допомогою $\rho(t)$ — нерівноважного статистичного оператора частинок системи "електроліт-електрод". Для знаходження його будемо застосовувати метод нерівноважного статистичного оператора [41,42], у якому нерівноважний статистичний оператор системи отримується як розв'язок рівняння Ліувілля $\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) + iL(t)\rho(t) = -\epsilon(\rho(t) - \rho_q(t))$, з джерелом $\epsilon(\rho(t)-\rho_q(t))$, яке описує релаксацію розподілу $\rho(t)$ до розподілу $\rho_q(t)$, який визначається із екстремуму інформаційної ентропії та фіксованих значеннях параметрів скороченого опису (2), (3) і збережені умови нормування

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)} T(t,t')(1-P_q(t'))iL\rho_q(t')\mathrm{d}t', \tag{4}$$

де iL — оператор Ліувілля, що відповідає гамільтоніану задачі (1),

$$T(t,t') = \exp\left(-\int\limits_{t'}^{t}(1-P_q(t''))iL\mathrm{d}t''\right) \tag{5}$$

— узагальнений оператор еволюції з проектуванням Кавасакі-Гантона $P_q(t')$, структура якого залежить від параметрів скороченого опису та квазірівноважного статистичного оператора $\rho_q(t)$. В методі НСО $\rho_q(t)$ знаходиться із екстремуму інформаційної ентропії Гібса при фіксованих значеннях спостережуваних змінних (у нашому випадку фіксовані (2), (3) та збережені умови нормування $\int d\Gamma\rho_q(t) = 1$

$$\begin{aligned}\rho_q(t) = \exp\Big\{ & -\Phi(t) - \beta(H' \\ & - \sum_l\sum_\alpha \int \mathrm{d}\mathbf{r}_l \left(\mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t) + Z_\alpha e\varphi(\mathbf{r}_l;t)\right)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l) \\ & - \int \mathrm{d}\mathbf{r}_s(\mu_e(\mathbf{r}_s;t) - e\varphi(\mathbf{r}_s;t))\hat{n}_e(\mathbf{r}_s))\Big\}\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}\Phi(t) = \ln\int \mathrm{d}\Gamma\exp\Big\{ & \beta\Big(H' - \\ & - \sum_l\sum_\alpha \int \mathrm{d}\mathbf{r}_l(\mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t) + Z_\alpha e\varphi(\mathbf{r}_l;t))\hat{n}^l_\alpha(\mathbf{r}_l) \\ & - \int \mathrm{d}\mathbf{r}_s(\mu_e(\mathbf{r}_s;t) - e\varphi(\mathbf{r}_s;t))\hat{n}^l_e(\mathbf{r}_s)\Big)\Big\}\end{aligned} \tag{7}$$

— функціонал Масьє-Планка, $l = f; s$, де

$$\begin{aligned}H' = & \sum_\alpha\sum_{j=1}^{N_\alpha}\frac{1}{2m_\alpha}p_j^2 + \frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\sum_{j=1}^{N_\alpha}(\nabla_j)^2 + \sum_{\alpha\beta}\sum_{j\neq k=1}^{N_\alpha N_\beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_j,\mathbf{r}_k) \\ & + V_{ii} + V_{ie} + \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{j=1}^{N_e}(\nabla_j)^2 + V_{ee}\end{aligned}$$

$\mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)$ — локально нерівноважне значення хімічного потенціалу іонів сорту α, $\mu_e(\mathbf{r}_s;t)$ — локально нерівноважне значення хімічного потенціалу електронів, які визначаються із умов самоузгоджень:

$$\langle n_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t = \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t_q, \quad \langle n_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t = \langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t_q, \tag{8}$$

Квазірівноважний статистичний оператор $\rho_q(t)$ описує динамічну рівновагу розподілу заряду у системі "електроліт – електрод".

Далі будемо розглядати нерівноважні процеси переносу іонів та електронів у системі, коли відхилення $\delta\mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t) = \mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t) - \mu_\alpha$, $\delta\mu_e(\mathbf{r}_s;t) = \mu_e(\mathbf{r}_s;t) - \mu_e$ є малі, де μ_α, μ_e — рівноважні значення хімічних потенціалів іонів сорту α та електронів у відповідних підсистемах. Тоді розклавши квазірівноважний статистичний оператор (6) за заданими відхиленнями, і обмежившись лінійним наближенням, отримаємо:

$$\begin{aligned}\rho_q(t) = \Big(1 & - \sum_l\sum_\alpha\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l\delta\mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l) \\ & - \int \mathrm{d}\mathbf{r}_s\delta\mu_e(\mathbf{r}_s;t)\hat{n}^l_e(\mathbf{r}_s)\Big)\rho_\varphi(t)\end{aligned} \tag{9}$$

де

$$\begin{aligned}\rho_\varphi(t) = \exp\Big\{ & -\Phi_\varphi(t) - \beta(H' - \sum_\alpha\mu_\alpha n_\alpha - \mu_e n_e \\ & - \sum_l\sum_\alpha\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l Z_\alpha e\varphi(\mathbf{r}_l;t)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l) + \int \mathrm{d}\mathbf{r}_s e\varphi(\mathbf{r}_s;t)\hat{n}_e(\mathbf{r}_s))\Big\}\end{aligned} \tag{10}$$

— новий квазірівноважний статистичний оператор та $\hat{n}_e(\mathbf{r}_s;\tau) = \int_0^1 \mathrm{d}\tau\rho^\tau_\varphi(t)\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\rho^{-\tau}_\varphi(t)$, $\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l;\tau) = \int_0^1 \mathrm{d}\tau\rho^\tau_\varphi(t)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rho^{-\tau}_\varphi(t)$ для квантових операторів. Визначивши у (9) параметри $\delta\mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t), \delta\mu_e(\mathbf{r}_s;t)$ за допомогою умов самоузгоджень (8), для квазірівноважного статистичного оператора отримаємо наступний вираз:

$$\begin{aligned}\rho_q(t) = \Big(1 &+ \sum_{l,l'}\sum_{\alpha\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\,\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t)[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t)]_{\gamma\alpha}\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\\ &+ \int \mathrm{d}\mathbf{r}_s\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\,\delta\overline{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t)[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_s;t)]_{ee}\overline{n}_e(\mathbf{r}_s;\tau)\Big)\rho_\varphi(t), \qquad (11)\end{aligned}$$

де $\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t) = \langle\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_l)\rangle^t - \langle\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_l)\rangle^t_\varphi$, $\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t) = \langle\bar{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t - \langle\bar{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t_\varphi$ і нерівноважні середні значення $\langle\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_l)\rangle^t_\varphi$, $\langle\bar{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t_\varphi$ розраховуються з квазірівноважним статистичним оператором (9). $[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t)]_{\gamma\alpha}$, $[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_s;t)]_{ee}$ — елементи матриці $\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t)$, оберненої до матриці $\tilde{\Phi}_d(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t)$, елементами якої є квазірівноважні кореляційні функції типу Кубо "густина – густина":

$$\Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t) = \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_{l'};\tau)\rangle^t_\varphi, \qquad (12)$$

$$\Phi_{ee}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t) = \langle\bar{n}_e(\mathbf{r}_s)\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};\tau)\rangle^t_\varphi \qquad (13)$$

У (12), (13) входить новий перенормований оператор густини для електронної підсистеми

$$\bar{n}_e(\mathbf{r}_s) = \hat{n}_e(\mathbf{r}_s) - \sum_{l,l'}\sum_{\alpha\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\,\Phi_{e\gamma}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'};t)[\tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t)]_{\gamma\alpha}\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l),$$

що виник внаслідок виключення із $\rho_q(t)$ параметрів $\delta\mu_\alpha(\mathbf{r}_l;t)$, $\delta\mu_e(\mathbf{r}_s;t)$ за допомогою відповідних умов самоузгоджень (8). Тут

$$\Phi_{e\gamma}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'};t) = \langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_{l'};\tau)\rangle^t_\varphi, \qquad (14)$$

$$\Phi_{ee}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t) = \langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\hat{n}_e(\mathbf{r}_{s'};\tau)\rangle^t_\varphi, \qquad (15)$$

а $[\tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t)]_{\gamma\alpha}$ — елементи матриці, оберненої до матриці $\tilde{\Phi}^{-1}(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t)$, елементами якої є квазірівноважні кореляційні функції (12),(14), (15). Важливо зазначити, що $\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_{l'})$ і $\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'})$ є ортогональними у розумінні $\langle\bar{n}_e(\mathbf{r}_s)\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_{l'})\rangle^t_\varphi = 0$, отже матриця $\tilde{\Phi}_d(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t)$ є діагональною. Крім того, якщо у кореляційній функції $\Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t)$ іони сорту α і γ будуть знаходитись у розчині електроліту, то $\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)$ і $\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_{l'})$ — класичні динамічні змінні, якщо ж іони знаходяться у підсистемі електрод $\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)$ і $\hat{n}_\gamma(\mathbf{r}_{l'})$ — квантові оператори густини. Очевидно, будемо мати також кореляційні функції для густин іонів, які знаходяться в електроліті та електроди. $\Phi_{e\gamma}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'};t)$ — квазірівноважна кореляційна функція між густиною електронів у підсистемі електрод із густиною іонів в електроліті чи електроді.

Підставивши (11) у (4), отримаємо наступний вираз для нерівноважного статистичного оператора:

$$\begin{aligned}\rho(t) = {}&\rho_q(t) \qquad (16)\\ &-\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}T_q(t,t')\Big[\beta\sum_{l\alpha}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l(1-P(t'))\dot{\hat{n}}_\alpha(\mathbf{r}_l)Z_\alpha e\varphi(\mathbf{r}_l;t')\\ &-\beta\int \mathrm{d}\mathbf{r}_s(1-P(t'))\dot{\hat{n}}_e(\mathbf{r}_s)e\varphi(\mathbf{r}_s;t')\Big]\rho_\varphi(t')\mathrm{d}t'\\ &-\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}T_q(t,t')\Big[\sum_{l,l'}\sum_{\alpha\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\,\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t')\\ &\times[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t')]_{\gamma\alpha}(1-P(t'))\dot{\hat{n}}_\alpha(\mathbf{r}_l)\\ &+\int \mathrm{d}\mathbf{r}_s\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\,\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t')[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_s;t')]_{ee}(1-P(t'))\dot{\bar{n}}_e(\mathbf{r}_s;\tau)\Big]\\ &\times\rho_\varphi(t')\mathrm{d}t'\\ &-\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}T_q(t,t')\Big[\beta\sum_{l,l',l''}\sum_{\alpha\gamma\alpha'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l''}Z_\alpha e\varphi(\mathbf{r}_l;t')\\ &\times\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l''};t')[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l''},\mathbf{r}_{l'};t')]_{\gamma\alpha'}[(1-P(t'))\dot{\hat{n}}_\alpha(\mathbf{r}_l)]\hat{n}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\\ &+\beta\sum_{l}\sum_{\alpha}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l\int \mathrm{d}\mathbf{r}_s\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}Z_\alpha e\varphi(\mathbf{r}_l;t')\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t')\\ &\times[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_s;t')]_{ee}((1-P(t'))\dot{\hat{n}}_\alpha(\mathbf{r}_l))\bar{n}_e(\mathbf{r}_s;\tau)\\ &-\beta\sum_{l,l'}\sum_{\alpha\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_s e\varphi(\mathbf{r}_s;t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t')\\ &\times[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_l;t')]_{\gamma\alpha}[(1-P(t'))\dot{\bar{n}}_e(\mathbf{r}_l)]\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\\ &-\beta\int \mathrm{d}\mathbf{r}_s\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s''}e\varphi(\mathbf{r}_s;t')\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s''};t)\\ &\times[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{s''},\mathbf{r}_{s'};t')]_{ee}[(1-P(t'))\dot{\bar{n}}_e(\mathbf{r}_s)]\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};\tau)\Big]\rho_\varphi(t')\mathrm{d}t',\end{aligned}$$

за допомогою якого можна побудувати рівняння переносу для нерівноважних середніх значень $\langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t$, $\langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t$, де $P(t)$ — узагальнений проекційний оператор Морі, який діє на динамічні змінні (квантові оператори) і має наступну структуру:

$$P(t)\hat{A} = \langle\hat{A}\rangle_q^t + \sum_{l,\alpha}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l \frac{\delta\langle\hat{A}\rangle_q^t}{\delta\langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t}(\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l) - \langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t)$$
$$+ \int \mathrm{d}\mathbf{r}_s \frac{\delta\langle\hat{A}\rangle_q^t}{\delta\langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t}(\hat{n}_e(\mathbf{r}_s) - \langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t)$$

з операторними властивостями $P(t)(1-P(t'))=0$ та $P(t)\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l) = \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)$, $P(t)\hat{n}_e(\mathbf{r}_s) = \hat{n}_e(\mathbf{r}_s)$ і зв'язаний із проекційним оператором Кавасакі-Гантона: $P_q(t)\hat{A}\rho_q(t) = \int_0^1 \mathrm{d}\tau \rho_q^\tau(t)P(t)\hat{A}\rho_q^{1-\tau}(t)$ у випадку, коли $\hat{A}$ — квантові оператори і $P_q(t)\hat{A}\rho_q(t) = \rho_q(t)P_q(t)\hat{A}$, коли $\hat{A}$ — класичні динамічні змінні. У випадку квазірівноважного статистичного оператора $P_q(t)$ має наступний вигляд:

$$P(t)\rho' = (\rho_q(t) - \sum_{l,\alpha}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_l \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t}\langle\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t$$
$$- \int \mathrm{d}\mathbf{r}_s \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t}\langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t)\mathrm{Sp}\rho' \sum_{\mathrm{l},\alpha}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_\mathrm{l} \frac{\delta\rho_\mathrm{q}(\mathrm{t})}{\delta\langle\hat{\mathrm{n}}_\alpha(\mathbf{r}_\mathrm{l})\rangle^\mathrm{t}}\mathrm{Sp}(\hat{\mathrm{n}}_\alpha(\mathbf{r}_\mathrm{l})\rho')$$
$$- \int \mathrm{d}\mathbf{r}_s \frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\hat{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t}\mathrm{Sp}(\hat{\mathrm{n}}_\mathrm{e}(\mathbf{r}_\mathrm{s})\rho')$$

діє на статистичні оператори $P_q(t)\rho(t) = \rho_q(t)$ з операторними властивостями $P_q(t)\rho_q(t) = \rho_q(t)$, $P_q(t)(1-P_q(t')) = 0$. Для опису процесів переносу іонів в системі "електроліт – електрод" за допомогою нерівноважного статистичного оператора (16) отримаємо узагальнене рівняння переносу типу Нернста-Планка:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\delta\hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t = \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_l}\left(j_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}_l;t) + j_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}_l;t) + j_\alpha^{(3)}(\mathbf{r}_l;t)\right) \tag{17}$$

де потоки іонів мають наступну структуру:

$$j_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}_l;t) = \sum_{l'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta D_{jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l'}}Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\mathrm{d}t'$$
$$- \int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta D_{jj}^{\alpha e}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s'};t,t')\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')\mathrm{d}t' \tag{18}$$

$$j_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}_l;t) = \sum_{l'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\sum_{l''\alpha'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l''}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}D_{jj}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l''};t,t')$$
$$\times \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l''}}[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l''},\mathbf{r}_{l'};t')]_{\alpha'\gamma}\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t')\mathrm{d}t'$$
$$+ \int d\mathbf{r}_{s'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s''}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}D_{jj}^{\alpha e}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s''};t,t')$$
$$\times \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s''}}[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{s''},\mathbf{r}_{s'};t')]_{ee}\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t')\mathrm{d}t \tag{19}$$

$$j_\alpha^{(3)}(\mathbf{r}_l;t) = \sum_{l'l''}\sum_{\alpha'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l''}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\bar{D}_{jjn}^{\alpha\alpha'\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')$$
$$\times \beta\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l'}}Z_{\alpha'}e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l''};t')\mathrm{d}t'$$
$$+ \sum_{l'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta\bar{D}_{jjn}^{\alpha\gamma e}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{s'};t,t')$$
$$\times \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l'}}Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t')\mathrm{d}t'$$
$$- \sum_{l'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int d\mathbf{r}_{s'}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta\bar{D}_{jjn}^{\alpha e\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{l'};t,t')$$
$$\times \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t')\mathrm{d}t'$$
$$- \int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s''}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta\bar{D}_{jjn}^{\alpha ee}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{s''};t,t')$$
$$\times \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s''};t')\mathrm{d}t' \tag{20}$$

Відповідно для електронної підсистеми в структурі електрода рівняння переносу типу Нернста-Планка матиме вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t = \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_s}\left(j_e^{(1)}(\mathbf{r}_s;t) + j_e^{(2)}(\mathbf{r}_s;t) + j_e^{(3)}(\mathbf{r}_s;t)\right) \tag{21}$$

де потоки електронів мають наступну структуру:

$$j_e^{(1)}(\mathbf{r}_s;t)=\sum_{l'\gamma}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta D_{jj}^{e\gamma}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'};t,t')\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l'}}Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\mathrm{d}t'$$
$$-\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta D_{jj}^{ee}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t,t')\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')\mathrm{d}t' \qquad (22)$$

$$j_e^{(2)}(\mathbf{r}_s;t)=\sum_{l'\gamma}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\sum_{l''\alpha'}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{l''}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}D_{jj}^{e\alpha'}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l''};t,t')$$
$$\times\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l''}}[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l''},\mathbf{r}_{l'};t')]_{\alpha'\gamma}\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t')\mathrm{d}t'$$
$$+\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{s''}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}D_{jj}^{ee}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s''};t,t')$$
$$\times\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s''}}[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{s''},\mathbf{r}_{s'};t')]_{ee}\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t')\mathrm{d}t' \qquad (23)$$

$$j_e^{(3)}(\mathbf{r}_s;t)=\sum_{l'l''}\sum_{\alpha'\gamma}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{l''}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\bar{D}_{jjn}^{e\alpha'\gamma}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')$$
$$\times\beta\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l'}}Z_{\alpha'}e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l''};t')\mathrm{d}t'$$
$$+\sum_{l'\gamma}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta\bar{D}_{jjn}^{e\gamma e}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{s'};t,t')$$
$$\times\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l'}}Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t')\mathrm{d}t'$$
$$-\sum_{l'\gamma}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta\bar{D}_{jjn}^{ee\gamma}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{l'};t,t')$$
$$\times\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t')\mathrm{d}t' \qquad (24)$$

$$-\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int\mathrm{d}\mathbf{r}_{s''}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}\beta\bar{D}_{jjn}^{eee}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{s''};t,t')$$
$$\times\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s''};t')\mathrm{d}t'$$

де

$$D_{jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')=\Big\langle(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)T_q(t,t')(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_\gamma(\mathbf{r}_{l'})\Big\rangle_\varphi^{t'} \qquad (25)$$

— узагальнений коефіцієнт дифузії іонів, як функція координат та часу, причому, якщо $l=f$ і $l'=f'$, то маємо коефіцієнт дифузії іонів у розчині електроліту, $\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}_f)=\frac{1}{m_\alpha}\sum_{j=1}^{N_\alpha}\mathbf{p}_j\delta(\mathbf{r}_f-\mathbf{r}_j)$ — густина потоку іонів сорту α в розчині електроліту, якщо $l=f$ і $l'=s'$, то маємо перехресний коефіцієнт дифузії для іонів у розчині електроліту та електроду, у цьому випадку $\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}_s)=\frac{\hbar}{im_\alpha}(\hat{\Psi}_\alpha^+(\mathbf{r}_s)\nabla_s\hat{\Psi}_\alpha(\mathbf{r}_s)-\nabla_s\hat{\Psi}_\alpha^+(\mathbf{r}_s)\hat{\Psi}_\alpha(\mathbf{r}_s))$ — оператор густини потоку іонів в структурі електрода; якщо ж $l=s$ і $l'=s'$, то маємо узагальнений коефіцієнт взаємної дифузії для іонів у підсистемі електрод.

$$D_{jj}^{\alpha e}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s'};t,t')$$
$$=\Big\langle(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)T_q(t,t')\int_0^1\mathrm{d}\tau\rho_\varphi^\tau(t)(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}_{s'})\rho_\varphi^{-\tau}(t)\Big\rangle_\varphi^{t'} \qquad (26)$$

— узагальнений коефіцієнт іон-електронної взаємної дифузії, причому, іон може перебувати у підсистемі “електроліт”, чи у підсистемі “електрод”, де $\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_s)=\frac{\hbar}{im_e}(\hat{\Psi}_e^+(\mathbf{r}_s)\nabla_s\hat{\Psi}_e(\mathbf{r}_s)-\nabla_s\hat{\Psi}_e^+(\mathbf{r}_s)\hat{\Psi}_e(\mathbf{r}_s))$ — оператор густини потоку електронів в структурі електрода. У випадку $D_{jj}^{\alpha e}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s'};t,t')$ ми отримуємо кореляцію між потоками іонів в електроліті та електронів в електроді, тобто коефіцієнт дифузії є міжфазним, і очевидно відіграє важливу роль у процесах інтеркаляції іонів в структуру електрода. У випадку $D_{jj}^{\alpha e}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t,t')$ ми отримуємо кореляцію між потоками іонів та електронів в електроді — це квантовий коефіцієнт дифузії, що відіграє важливу роль в процесах локалізації іонів у структурі електрода. Очевидно, на ці процеси теж буде впливати квантовий коефіцієнт дифузії електронів $D_{jj}^{ee}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t,t')$ в структурі електрода. Фактично ми маємо матрицю узагальнених коефіцієнтів дифузії для іонів та електронів для системи “електроліт –

електрод":

$$\mathfrak{D}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'})=\left|\begin{matrix} D^{++}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{f'}) & D^{+-}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{f'}) & D^{++}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{s'}) & D^{+e}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{s'})\\ D^{-+}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{f'}) & D^{--}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{f'}) & D^{-+}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{s'}) & D^{-e}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{s'})\\ D^{++}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{f'}) & D^{+-}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{f'}) & D^{++}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'}) & D^{+e}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'})\\ D^{e+}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{f'}) & D^{e-}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{f'}) & D^{e+}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'}) & D^{ee}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'})\end{matrix}\right|_t \tag{27}$$

Важливим вкладом в узагальнених рівняннях типу Нернста-Планка є ядра переносу

$$\bar{D}^{\alpha\alpha'\gamma}_{jjn}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')=\sum_{l'''\alpha''}\int d\mathbf{r}_{l'''}\Big\langle(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)T_q(t,t')$$
$$\times(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\hat{n}_{\alpha''}(\mathbf{r}_{l'''};t')\Big\rangle^{t'}_{\varphi}\cdot[\tilde{\Phi}^{-1}_d(\mathbf{r}_{l'''},\mathbf{r}_{l''};t')]_{\alpha''\gamma} \tag{28}$$

які на відміну від узагальнених коефіцієнтів дифузії, є кореляційними функціями третього порядку і входять в рівняння у доданки другого порядку за параметрами $\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l''};t')$, $\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t')$, $\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t')$ які описують динамічні кореляції між польовими і густинними флуктуаціями для іонів та електронів. Коли α відповідає позитивно зарядженим іонам, то рівняння (17) описує електродифузійні процеси через узагальнені коефіцієнти дифузії та ядра переносу (28). При $l=f$ рівняння описує зміну в часі і просторі густини позитивно заряджених іонів $\langle\hat{n}_+(\mathbf{r}_l)\rangle^t$ в електроліті, а при $l=s$ рівняння описує зміну $\langle\hat{n}_+(\mathbf{r}_s)\rangle^t$ інтеркальованих іонів в структурі електрода. При цьому процеси у відповідних підсистемах описуються $D^{++}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{f'};t,t')$ — узагальненими коефіцієнтами дифузії позитивно заряджених іонів та $D^{+-}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{f'};t,t')$ — узагальненими коефіцієнтами взаємної дифузії позитивно і негативно заряджених іонів у розчині електролітів. У дане рівняння та рівняння (21) для електронної підсистеми входять $D^{++}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{s'};t,t')$, $D^{+e}_{jj}(\mathbf{r}_f,\mathbf{r}_{s'};t,t')$ — коефіцієнти взаємної дифузії "іон – іон", "іон – електрон", які описують часову кореляцію між потоками іонів в електроліті із потоками іонів та електронів у структурі електрода, а також $D^{++}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t,t')$, $D^{+e}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t,t')$, $D^{ee}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t,t')$ — квантові коефіцієнти дифузії "іон – іон", "іон – електрон", "електрон-електрон" в структурі електрода. Важливо зазначити, що якщо в потоках (18)–(20) і (22)–(24) знехтувати ефектами пам'яті в часі та просторовою неоднорідністю щоб коефіцієнти переносу були константами, то отримаємо разом з рівняннями Пуассона для потенціалів $\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')$ рівняння Пуасона-Нернста-Планка [6,8]. Відповідні

компоненти потоків іонів, електронів в системах рівнянь (17), (21) пов'язані із відповідними градієнтами: $\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l'}}Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')$, $\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')$, $\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l''}}[\tilde{\Phi}^{-1}_d(\mathbf{r}_{l''},\mathbf{r}_{l'};t')]_{\alpha'\gamma}$ $\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s''}}[\tilde{\Phi}^{-1}_d(\mathbf{r}_{s''},\mathbf{r}_{s'};t')]_{ee}$. Причому градієнти від відповідних потенціалів

$$\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{l'}}\varphi(\mathbf{r}_f;t')=\mathbf{E}(\mathbf{r}_f;t'),$$
$$\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{s'}}\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')=\mathbf{E}(\mathbf{r}_{s'};t') \tag{29}$$

створюють електричні поля у відповідних підсистемах із відповідними тензорами діелектричних функцій:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}_{f'};t')=\int dt'\int d\mathbf{r}_{f''}\bar{\varepsilon}(\mathbf{r}_{f'},\mathbf{r}_{f''};t',t'')\mathbf{E}(\mathbf{r}_{f''};t'),$$
$$\mathbf{D}(\mathbf{r}_{s'};t')=\int dt'\int d\mathbf{r}_{s''}\bar{\varepsilon}(\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{s''};t',t'')\mathbf{E}(\mathbf{r}_{s''};t') \tag{30}$$

— вектори зміщення електричних полів у підсистемах електроліт і електрод, які разом із магнітною індукцією і напруженістю магнітного поля задовольняють рівнянням Максвелла:

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{r}_f,t)=0,$$
$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{D}(\mathbf{r}_f,t)=\sum_{\alpha=1}^{N}Z_\alpha en_\alpha(\mathbf{r}_f,t),$$
$$\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{E}(\mathbf{r}_f,t)=-\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}(\mathbf{r}_f,t), \tag{31}$$
$$\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{H}(\mathbf{r}_f,t)=\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D}(\mathbf{r}_f,t)+\sum_\alpha Z_\alpha e\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}_f,t),$$

де $\mathbf{B}(\mathbf{r}_f,t)$, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_f,t)$ та $\mathbf{D}(\mathbf{r}_f,t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}_f,t)$ — відповідно напруженості та індукції електричного і магнітного полів в електроліті, створювані іонами з густиною $n_\alpha(\mathbf{r}_f,t)$ та потоками заряду $Z_\alpha e\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}_f,t)$ сорту α

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{r}_s,t)=0,$$
$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{D}(\mathbf{r}_s,t)=\sum_{\alpha=1}^{N}Z_\alpha en_\alpha(\mathbf{r}_s,t)+en_e(\mathbf{r}_s,t),$$
$$\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{E}(\mathbf{r}_s,t)=\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}(\mathbf{r}_s,t), \tag{32}$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}_s,t) = \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D}(\mathbf{r}_s,t) + \sum_\alpha Z_\alpha e \mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}_s,t) + e\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_s,t),$$

де $\mathbf{B}(\mathbf{r}_s,t)$, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_s,t)$ та $\mathbf{D}(\mathbf{r}_s,t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}_s,t)$ $\mathbf{j}^s_\alpha(\mathbf{r},t)$, $\mathbf{j}^s_e(\mathbf{r},t)$ — відповідно напруженості та індукції електричного і магнітного полів в електроді, створювані іонами і електронами з густиною заряду $Z_\alpha e n_\alpha(\mathbf{r}_f,t)$ і $en_e(\mathbf{r}_s,t)$ та потоками заряду $Z_\alpha e\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}_f,t)$ і $e\mathbf{j}_e(\mathbf{r}_s,t)$. Обидві системи рівнянь для електроліту й електроду (17), (21), (29), (30) за структурою взаємодії взаємозв'язані міжфазними парціальними коефіцієнтами дифузії та граничними умовами на межі електроліт-електрод:

$$\mathbf{n}\cdot(\mathbf{B}_s - \mathbf{B}_f) = 0, \quad \mathbf{n}\cdot(\mathbf{D}_s - \mathbf{D}_f) = Q(\mathbf{S}_\omega,t),$$

$$\mathbf{n}\times(\mathbf{E}_s - \mathbf{E}_f) = 0, \quad \mathbf{n}\times(\mathbf{H}_s - \mathbf{H}_f) = Q(\mathbf{S}_\omega)\boldsymbol{\nu}_s(\mathbf{S}_\omega,t),$$

де $Q(\mathbf{S}_\omega,t)$ — повний поверхневий електричний заряд на межі розділу електроліт – електрод, який задовольняє закону збереження:

$$\frac{\partial}{\partial t}Q(\mathbf{S}_\omega,t) = \mathbf{n}\cdot\mathbf{j}_i(\mathbf{S}_\omega,t), \quad \boldsymbol{\nu}_s(\mathbf{S}_\omega,t) = \boldsymbol{\nu}_f(\mathbf{S}_\omega,t).$$

$\mathbf{n}$ — одиничний вектор нормалі до поверхні розділу електроліт-електрод; $\mathbf{j}_i(\mathbf{S}_\omega,t)$ — середній потік поверхневого заряду. На поверхні $\mathbf{S}_\omega$ розділу електроліт-електрод виконується умова неперервності:

$$\frac{\partial}{\partial t}n_\alpha(\mathbf{S}_\omega,t) = \frac{\partial}{\partial t}n^f_a(\mathbf{S}_\omega,t),$$

що приводить до рівняння, яке описує всю складність процесів переносу у міжфазній області "електроліт-електрод" і потребує детального аналізу й окремого розгляду, оскільки при цьому необхідно сформулювати конкретну модель для гамільтоніану H^{int}, який описує взаємодію іонів електроліту з поверхнею електрода та повинен описувати поляризаційні, адсорбційні та інші поверхневі властивості.

4. Стаціонарні потоки іонів та електронів

Важливим етапом роботи акумуляторної батареї є режим стаціонарних потоків іонів та електронів. Для їх вивчення продиференціюємо по часу потоки (18)–(20) для іонів та (22)–(24) для електронів, тоді отримаємо:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}j^{(1)}_\alpha(\mathbf{r}_l;t) &= \sum_{l'\gamma}\int d\mathbf{r}_{l'}\,\beta D^{\alpha\gamma}_{jj}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}}Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t)\\ &- \int d\mathbf{r}_{s'}\,\beta D^{\alpha e}_{jj}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s'};t,t')\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t'),\end{aligned} \tag{33}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}j^{(2)}_\alpha(\mathbf{r}_l;t) &= \sum_{l'\gamma}\int d\mathbf{r}_{l'}\sum_{l''\alpha'}\int d\mathbf{r}_{l''}D^{\alpha\alpha'}_{jj}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l''};t)\\ &\times\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l''}}[\tilde\Phi^{-1}_d(\mathbf{r}_{l''},\mathbf{r}_{l'};t)]_{\alpha'\gamma}\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t)\\ &+\int d\mathbf{r}_{s'}\int d\mathbf{r}_{s''}D^{\alpha e}_{jj}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s''};t)\\ &\times\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s''}}[\tilde\Phi^{-1}_d(\mathbf{r}_{s''},\mathbf{r}_{s'};t)]_{ee}\delta\bar n_e(\mathbf{r}_{s'};t),\end{aligned} \tag{34}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}j^{(3)}_\alpha(\mathbf{r}_l;t) &= \sum_{l'l''}\sum_{\alpha'\gamma}\int d\mathbf{r}_{l'}\int d\mathbf{r}_{l''}\beta\bar D^{\alpha\alpha'\gamma}_{jjn}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t)\\ &\times\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}}Z_{\alpha'}e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t)\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l''};t)\\ &+\sum_{l'\gamma}\int d\mathbf{r}_{l'}\int d\mathbf{r}_{s'}\beta\bar D^{\alpha\gamma e}_{jjn}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{s'};t)\\ &\times\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}}Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t)\delta\bar n_e(\mathbf{r}_{s'};t)\\ &-\sum_{l'\gamma}\int d\mathbf{r}_{l'}\int d\mathbf{r}_{s'}\beta\bar D^{\alpha e\gamma}_{jjn}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{l'};t)\\ &\times\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t)\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t)\\ &-\int d\mathbf{r}_{s'}\int d\mathbf{r}_{s''}\beta\bar D^{\alpha ee}_{jjn}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{s''};t)\\ &\times\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t)\delta\bar n_e(\mathbf{r}_{s''};t)\end{aligned} \tag{35}$$

— для іонів,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}j^{(1)}_e(\mathbf{r}_s;t) &= \sum_{l'\gamma}\int d\mathbf{r}_{l'}\beta D^{e\gamma}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'};t)\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}}Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t)\\ &-\int d\mathbf{r}_{s'}\beta D^{ee}_{jj}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'};t)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}}e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t),\end{aligned} \tag{36}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} j_e^{(2)}(\mathbf{r}_s;t) = \sum_{l'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'} \sum_{l''\alpha'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l''} D_{jj}^{e\alpha'}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l''};t)$$
$$\times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l''}}[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{l''},\mathbf{r}_{l'};t)]_{\alpha'\gamma}\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t)$$
$$+ \int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s''} D_{jj}^{ee}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s''};t)$$
$$\times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s''}}[\tilde{\Phi}_d^{-1}(\mathbf{r}_{s''},\mathbf{r}_{s'};t)]_{ee}\delta \bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t), \quad (37)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} j_e^{(3)}(\mathbf{r}_s;t) = \sum_{l'l''}\sum_{\alpha'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l''}\beta \bar{D}_{jjn}^{e\alpha'\gamma}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t)$$
$$\times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} Z_{\alpha'} e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t)\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l''};t)$$
$$+ \sum_{l'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int d\mathbf{r}_{s'}\beta \bar{D}_{jjn}^{e\gamma e}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{s'};t)$$
$$\times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{l'}} Z_\gamma e\varphi(\mathbf{r}_{l'};t)\delta \bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t)$$
$$- \sum_{l'\gamma}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{l'}\int d\mathbf{r}_{s'}\beta \bar{D}_{jjn}^{ee\gamma}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{l'};t)$$
$$\times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}} e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t)\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t)$$
$$- \int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s'}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_{s''}\beta \bar{D}_{jjn}^{eee}(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_{s'},\mathbf{r}_{s''};t)$$
$$\times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{s'}} e\varphi(\mathbf{r}_{s'};t)\delta \bar{n}_e(\mathbf{r}_{s''};t). \quad (38)$$

При цьому рівняння переносу (17), (21) будуть мати вигляд:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\langle \delta \hat{n}_\alpha(\mathbf{r}_l)\rangle^t = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_l}\left(j_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}_l;t) + j_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}_l;t) + j_\alpha^{(3)}(\mathbf{r}_l;t)\right) \quad (39)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\langle \delta \bar{n}_e(\mathbf{r}_s)\rangle^t = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_s}\left(j_e^{(1)}(\mathbf{r}_s;t) + j_e^{(2)}(\mathbf{r}_s;t) + j_e^{(3)}(\mathbf{r}_s;t)\right) \quad (40)$$

Встановлення стаціонарних струмів для іонів та електронів в системі означає, що: $\frac{\partial}{\partial t} Z_\alpha e(j_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}_l;t) + j_\alpha^{(2)}(\mathbf{r}_l;t) + j_\alpha^{(3)}(\mathbf{r}_l;t)) = 0$, $\frac{\partial}{\partial t} e(j_e^{(1)}(\mathbf{r}_l;t) + j_e^{(2)}(\mathbf{r}_l;t) + j_e^{(3)}(\mathbf{r}_l;t)) = 0$, в результаті отримуємо систему рівнянь для стаціонарних середніх значень густин числа іонів та електронів і потенціалів електричного поля у різних підсистемах,

а механізми переносу іонів та електронів описуються стаціонарними значеннями узагальнених коефіцієнтів дифузії та ядер переносу (28).

5. Узагальнені коефіцієнти дифузії

Оскільки узагальнені коефіцієнти дифузії (27) та ядра переносу (28) розрахувати точно неможливо, тому часто застосовуються наближення Лоренца чи Гауса за часовою залежністю. Розклавши оператор еволюції (5) за $\int_{t'}^{t}(1-P_q(t''))iL\mathrm{d}t''$, розрахувавши відповідні моменти, часову кореляційну функцію (25) можна представити як:

$$D_{jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = D_{0jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')e^{-\lambda_{jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')}$$
$$\times (1 + B_{jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')), \quad (41)$$

$$D_{0jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle (1-P(t))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}_{s'})\rangle_\varphi^{t'} \quad (42)$$

— нульовий момент — коефіцієнт дифузії іонів у квазірівноважному стані, який описується розподілом (10), а

$$\lambda_{jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t'$$
$$= \frac{\langle (1-P(t))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)(\int_{t'}^{t}(1-P_q(t''))iL\mathrm{d}t'')^2(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}_{s'})\rangle_\varphi^{t'}}{\langle (1-P(t))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}_{s'})\rangle_\varphi^{t'}} \quad (43)$$

— нормований другий момент. $B_{jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t')$ — функція, яка включає вищі моменти кореляційної функції “потік – потік”. Тут враховано структуру статистичного оператора (10) і $P(t)\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)$, тому в (41) відмінними від нуля є парні моменти. Враховуючи це, нульовий момент при $l=f, l'=f'$ може бути розрахований:

$$D_{0jj}^{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'};t,t') = \langle \hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)\hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}_{s'})\rangle_\varphi^{t'}$$
$$= \langle \sum_{j=1}^{N_\alpha}\frac{\mathbf{p}_j}{m_\alpha}\cdot\frac{\mathbf{p}_j}{m_\alpha}\delta(\mathbf{r}_f-\mathbf{r}_j)\rangle_\varphi^{t'}\delta_{\alpha\gamma}\delta(\mathbf{r}_f-\mathbf{r}_{f'})$$
$$= \frac{3\beta}{m_\alpha}F_\alpha(\mathbf{r}_f;t')\delta_{\alpha\gamma}\delta(\mathbf{r}_f-\mathbf{r}_{f'}), \quad (44)$$

де

$$F_\alpha(\mathbf{r}_f;t') = \langle \sum_{j=1}^{N_\alpha}\delta(\mathbf{r}_f-\mathbf{r}_j)\rangle_\varphi^{t'} \quad (45)$$

— квазірівноважна унарна функція розподілу іонів сорту α у розчині електроліту, розрахована для квазірівноважного стану (10). Подібно у функції $\bar{D}_{jjn}^{\alpha\alpha'\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')$ часова кореляційна функція $\langle(1-P(t))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)T_q(t,t')(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\hat{n}_{\alpha''}(\mathbf{r}_{l''};t')\rangle_\varphi^{t'}$ може бути розрахована через моменти:

$$\begin{aligned}&\langle(1-P(t))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)T_q(t,t')(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\hat{n}_{\alpha''}(\mathbf{r}_{l''};t')\rangle_\varphi^{t'}\\ &\qquad= D_{0jjn}^{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')e^{-\lambda_{jjn}^{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')}\\ &\qquad\times(1+B_{jjn}^{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t'))\end{aligned}$$

де при $l=f,l'=f',l''=f''$ нульовий момент можна розрахувати:

$$\begin{aligned}&D_{0jjn}^{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')\\ &\quad=\langle(1-P(t))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\hat{n}_{\alpha''}(\mathbf{r}_{l''};t')\rangle_\varphi^{t'}\\ &\quad=\frac{3\beta}{m_\alpha}F_{\alpha\alpha''}(\mathbf{r}_f\mathbf{r}_{f''};t')\delta_{\alpha\alpha'}\delta(\mathbf{r}_f-\mathbf{r}_{f'}),\end{aligned}\tag{46}$$

$F_{\alpha\alpha''}(\mathbf{r}_f\mathbf{r}_{f''};t')$ — квазірівноважна парна функція розподілу іонів сорту α, α'' у розчині електроліту, розрахована для квазірівноважного стану (10). $\lambda_{jjn}^{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')$ — нормований другий момент та $B_{jjn}^{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')$ — функція, яка включає вищі моменти відповідної кореляційної функції $\langle(1-P(t))\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)T_q(t,t')(1-P(t'))\hat{\mathbf{j}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})\hat{n}_{\alpha''}(\mathbf{r}_{l''};t')\rangle_\varphi^{t'}$ третього порядку за $\hat{\mathbf{j}}_\alpha(\mathbf{r}_l)$, $\hat{\mathbf{j}}_{\alpha'}(\mathbf{r}_{l'})$, $\hat{n}_{\alpha''}(\mathbf{r}_{l''})$. Таким чином, коефіцієнти дифузії у квазірівноважному стані (10) виражаються через унарні квазірівноважні функції розподілу $F_\alpha(\mathbf{r}_f;t')$, а $D_{0jjn}^{\alpha\alpha'\alpha''}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')$ — через парні квазірівноважні функції розподілу $F_{\alpha\alpha''}(\mathbf{r}_f\mathbf{r}_{f''};t')$, які очевидно, необхідно розраховувати, виходячи із квазірівноважного статистичного оператора (10), що становить окрему важливу проблему.

6. Висновки

Запропоновано статистичну теорію для опису електродифузійних процесів переносу іонів та електронів в системі "електроліт – електрод" з врахуванням просторової неоднорідності та ефектів пам'яті, використавши метод нерівноважного статистичного оператора. Сформульовано модель та її гамільтоніан та отримано нерівноважний статистичний оператор для системи "електроліт – електрод", як функціонал відповідних параметрів скороченого опису нерівноважних процесів (спостережуваних параметрів). У такому підході дано вивід узагальнених рівнянь переносу типу Нернста-Планка для іонів та електронів в системі "електроліт – електрод" з використанням метода нерівноважного статистичного оператора. Рівняння переносу враховують ефекти пам'яті в часі та просторову неоднорідність. Важливим вкладом в узагальнених рівняннях типу Нернста-Планка є ядра переносу $\bar{D}_{jjn}^{\alpha\alpha'\gamma}(\mathbf{r}_l,\mathbf{r}_{l'},\mathbf{r}_{l''};t,t')$ які на відміну від узагальнених коефіцієнтів дифузії, є кореляційними функціями третього порядку і входять в рівняння у доданки другого порядку за параметрами $\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l''};t')$, $\varphi(\mathbf{r}_{l'};t')\delta\bar{n}_e(\mathbf{r}_{s'};t')$, $\varphi(\mathbf{r}_{s'};t')\delta n_\gamma(\mathbf{r}_{l'};t')$ які описують динамічні кореляції між польовими і густинними. Нами отримано також систему рівнянь систему рівнянь для потоків іонів та електронів, із яких можуть бути визначені умови стаціонарності процесів. Наближений розрахунок коефіцієнтів дифузії методом моментів з виділенням гаусової часової залежності дав нам зв'язок їх із унарними і парними функціями розподілу квазірівноважного стану (10).

Література

1. Advances in Lithium-Ion Batteries / eds.: W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati. -N.-Y.: Kluwer Academic., Plenum Publ., 2002. -507 p.
2. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // Успехи химии, 71 (4), С.378-397. (2002).
3. Wagemaker M. Structure and Dynamics of Lithium in Anatase TiO_2. Delft Univer. Press, Netherlands, 2002, 142p.
4. Коровин Н. В. Химические источники тока / Н.В. Коровин, А.М. Скундин (ред). -М.: Изд. МЭИ, 2003. -740 с.
5. Manthiram A. Lithium batteries / A. Manthiram Edit. Gholam-Abbas Nazri. -USA: Springer, 2009.
6. Ferguson T.R., Ferguson T.R., Bazant M.Z. Nonequilidrium Thermodynamics of Porous Electrodes. J. Electrochem. Soc. -2012. -V.159. -P.A1967-A1985.
7. Xie Y., Li J., Yuan C. Mathematical modeling of the electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion battery cycling.// Electrochimica. Acta, 127, pp. 266-275 (2014)
8. Pinson M.B., Bazant M.Z. Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction // J. Electrochem. Soc., 160, pp.A243-A250 (2013)
9. Bisquert J., Compte A Theory of the electrochemical impedance of

anomalous diffusion. // J Electroanalytical Chem., 499, pp. 112-120 (2013)
10. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Eds.: E. Barsoukov, J. R. Macdonald. -Canada: Wiley interscience, 2005. -585 p.
11. Григорчак I.I. Імпедансна спектроскопія / I.I. Григорчак, Г.В. Понеділок. -Львів: Видав. НУ "Львівська політехніка", 2011. -352 с.
12. Umeda M., Dokko K., at all Electrochemical impendance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode (Part 1. Graphitized carbon) // Electrochim., 47, pp.885-890 (2001)
13. Hjeim A-K. Lindbergh G. Experimental and theoretical analysis of LiMn2O4 cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impendance spectroscopy (EIS) // Electrochim. Acta, 47, pp. 1747-1759 (2002)
14. Kern R., Sastrawan R., Ferbar J., Stangl R., Luther J. Modeling and interpretation of electrical impendance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions.// Electrochim. Acta, 2002, vol.47, p.4213-4225.
15. Churikov A.V., Volgin M.A., Pridatko K.I. On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon.// Electrochim. Acta, 2002, vol.47, p.2857-2865.
16. Churikov A.V., Ivanischev A.V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates.// Electrochim. Acta, 2003, vol.48, p.3677-3691.
17. Portnyagin D. Modelling of discharge of lithium battery with microporous carbon electrode. Preprint ICMP-06-11E, 2006, 24p.,
18. Biesheuvel P.M., Bazant M. Z. Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes. Phys. Rev. E. -2011. -V.83. -P.061507.
19. Rica R., Ziano A.R., Salerno D., Mantegazza F., Bazant M. Z., Brogioli D. Electro-diffusion of ions in porous electrodes for capacitive extraction of renewable energy from salinity differences. Electrochimica Acta. -2013. -V.92. -P.304-314.
20. Bazant M.Z. Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer based on Nonequilidrium Thermodynamics. arXiv, 1208.1587V2. cond - mat.mtrl-sci, 2013, 17p.
21. Biesheuvel P.M., Fu Y., Bazant M. Z. Electrochemistry and Capacitive Charging of Porous Electrodes in Asymmetric Multicomponent Electrolytes. Russian Jour. Electrochem. -2012. -V.48, No 6. -P.580-591.
22. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical Mechanisms of Intercalation, in: Modern Aspects of Electrochemistry. -New York: Academic Press, 1983. -V.15. -P.235-261.

23. Marcus R.A. Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). Angev. Chem. Int. Ed. Engl. -1993. -V.32/2. -P.1111-1121.
24. Marcus R.A. Interaction Theory and Experiment in Reaction Kinetics. Chept. 1, Comprehensive Chemical Kinetics (eds. R. G. Compton and G. Hancock) / R. A. Marcus. -Amsterdam: Elsevier, 1999. -V.37. -P.1-33.
25. Dugaev V.K. Mechanism of Bipolar Diffusion of Intercalated Ions in Layered Crystals. Phys. Stat. Sol. -2000. -V.219. -P.31-37.
26. Gao Y.Q. Georgievskii Yu., Marcus R. A. On the theory of electron transfer reactions at semiconductor electrode/ liquid interfaces. J. Chem. Phys. -2000. -V.112, No 7. -P.3358-3369.
27. Lukiyanets B.A. Quantum mechanic tunneling and efficiency of Faraday current-generating process in porous nanostructures / B. A. Lukiyanets, D.V. Matulka, I.I. Grygorchac // Conden. Matter Phys. -2011. -V.14, No 2. -23705:1-12.
28. Vakarin E.V., Badiali J.P. Role of host distortion in the intercalation process. Phys. Rev. B. -2000. -V.63. -P.014304.
29. Стасюк I.В., Величко О.В. Граткова модель для інтеркальованого літієм анатазу: фазова рівновага, термодинамічні та діелектричні властивості // Препринт ICMP-08-16U, Львів, 37 с. (2008)
30. Velychko O.V. Phase separation in lithium intercalated anatase: A Theory / O. V. Velychko, I. V. Stasyuk // Conden. Matter Phys. -2009. -V.12, No 2. -P.249-266.
31. Stasyuk I.V. Phase transitions and phase separations in an S=1 pseudospin-electron model: Application of the model to the intercalated crystals / I.V. Stasyuk, Yu.I. Dublenych. // Phys.Rev.B. -2005. -V.72. -P.224209.
32. Халдеев Г.В., Петров С.Н. Компьютерное моделирование электрохимических процесссов на межфазной границе // Успехи химии, 67 (2), с.107-124. (1998)
33. Wagemaker M., Van Der Ven A., Morgan D., Ceder G., Mulder F. M., Kearley G. J. Thermodynamics of spinel from first principles. Chemical Physics. -2005. -V.317. -P.130-136.
34. Moriguchi K., Yutaka Itoh, Shinji Munetoh, Kazuhito Kamei, Masaru Abe, Atsuo Omaru, Masayuki Nagamine Nano-tube-like surface structure in graphite anodes for lithium-ion secondary batteries , Physica B. -2002. -V.323. -P.127-129.

35. Коровин Н.В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития / Коровин Н.В. // Электрохимия, 33 (6) -с.738-746. (1999)
36. Xia H., Lu Li, Ceder G. Li diffusion in thin films prepared by pulsed laser deposition // J Power Sour., 159. pp.1422-1427. (2006)
37. Ding N., Xu J., Yao Y.X., Wegner G., Fang X., Chen C.H., Lieberwirth I . Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si. // Solid State Ionics, 180, pp.222-225. (2009)
38. Goncalves W.D., Iost R.M., Crespilho F.N. Diffusion Mechanisms in Nanoelectrodes: Evaluating the Edge Effect // Electroch. Acta, 123, pp.66-71 (2014)
39. Rui X.H., Ding N., Liu J., Li C., Chen C.H. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in cathode material // Electroch. Acta, 55, pp.2384-2390 (2010)
40. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І., Лісовський Р.П. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю як електроду літієвих джерел струму // Журн. Нано-та електр фізики, 6(1). -с.01017-01025 (2014)
41. Zubarev D.N., Morozov V.G., Ropke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, vol.1. - Berlin, Akademie Verlag, 1997.
42. Костровій П.П., Токарчук М.В., Маркович Б.М., Ігнатюк В.В., Гнатів Б.В. Реакційно-дифузійні процеси в системах “метал – газ” // Видав. НУ “Львівська політехніка”, Львів, 208 с. (2009)

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN: Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; “Referatyvnyj Zhurnal”; “Dzherelo”.

CONTACT INFORMATION:
Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua http://www.icmp.lviv.ua